

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-040447

(43)Date of publication of application : 10.02.1997

(51)Int.Cl.

C04B 24/26  
 C04B 24/06  
 C04B 24/10  
 C08K 5/05  
 C08K 5/09  
 C08L 33/14  
 C08L 35/00  
 C08L 41/00  
 // C08F228/00  
 C08F299/02  
 C04B103:32

(21)Application number : 07-188911

(71)Applicant : KAO CORP

(22)Date of filing : 25.07.1995

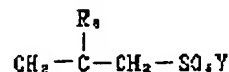
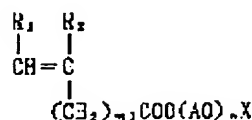
(72)Inventor : YAMATO FUJIO  
 TSUJI AKITOSHI  
 MURAHARA SHIN

## (54) CONCRETE ADMIXTURE

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To impart a slump holding characteristic to the base itself in a high- temp. region as well by using  $\geq 1$  kinds selected from a specific copolymer, oxycarboxylic acid or its salt, sugar and sugar alcohol as essential components.

SOLUTION: A component (a) is the copolymer formed by polymerizing the monomer expressed by formula I (R1 to 2 is H, methyl; m1 is 0 to 2; AO is a 2 to 3C oxyalkylene; (n) is 50 to 300; X is H, a 1 to 3C alkyl) and  $\geq 1$  kinds of the monomers selected from the compds. expressed by formulas II, III (R3 to 5 is H, methyl,  $(CH_2)_{m2}COOM_2$ ; R6 is H, methyl; M1, M2; Y is H, an alkali metal, alkaline earth metal, ammonium, alkyl ammonium, substd. alkyl ammonium; m2 is 0 to 2). A component (b) is  $\geq 1$  kinds of the compds. selected from among the oxycarboxyl acid, such as gluconic acid, glucoheptonic acid and arabonic acid, or its salt, the sugar, which are monosaccharides, oligosaccharides or polysaccharides, and sugar alcohol which is sorbitol. The component (a) and the component (b) are used as the essential components.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

09.08.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than



the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3306255

[Date of registration]

10.05.2002

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-40447

(43) 公開日 平成9年(1997) 2月10日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>

C04B 24/26

識別記号

庁内整理番号

F I

C04B 24/26

技術表示箇所

F

A

E

H

Z

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全8頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平7-188911

(22) 出願日

平成7年(1995) 7月25日

(71) 出願人 000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

(72) 発明者 倭 富士桜

和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研  
究所内

(72) 発明者 辻 彰敏

和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研  
究所内

(72) 発明者 村原 伸

和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研  
究所内

(74) 代理人 弁理士 古谷 馨 (外3名)

(54) 【発明の名称】 コンクリート混和剤

(57) 【要約】

【課題】 コンクリート温度が30℃を超える高温領域において、流動性の経時的な低下を改善する。

【解決手段】 下記の(イ)成分と(ロ)成分を必須とするコンクリート混和剤。

(イ) 成分：炭素数2～3のオキシアルキレン基50～300モルを導入したポリアルキレングリコールエステル系単量体(a)とアクリル酸系単量体、不飽和ジカルボン酸系単量体及びアリルスルホン酸系単量体の中から選ばれる1種以上の単量体(b)とを重合して得られる共重合体。

(ロ) 成分：オキシカルボン酸もしくはその塩、糖および糖アルコールからなる群から選ばれる1種以上の化合物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の(イ)成分と(ロ)成分を必須とするコンクリート混和剤。

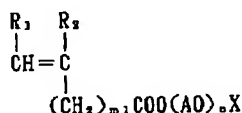
(イ)成分：下記の一般式(A)で表される単量体

(a)と下記の一般式(B)及び(C)で表される化合物の中から選ばれる1種以上の単量体(b)とを重合して得られる共重合体。

(ロ)成分：オキシカルボン酸もしくはその塩、糖および糖アルコールからなる群から選ばれる1種以上の化合物。

## 【化1】

## 一般式(A)



(式中、 $R_1$ ,  $R_2$ ；水素またはメチル基

$m_1$ ：0～2の数

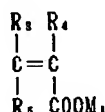
AO：炭素数2～3のオキシアルキレン基

$n$ ：50～300の数

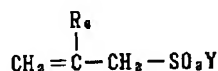
X：水素または炭素数1～3のアルキル基を表す。)

## 【化2】

## 一般式(B)



## 一般式(C)



(式中、 $R_3 \sim R_5$ ；水素、メチル基または $(CH_2)_{m_2} COOM_2$

$R_6$ ；水素またはメチル基

$M_1$ ,  $M_2$ , Y：水素、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム、アルキルアンモニウム又は置換アルキルアンモニウム

$m_2$ ：0～2の数

を表す。)

【請求項2】 (イ)成分において、一般式(A)中の $n$ が100～200の数である請求項1記載のコンクリート混和剤。

【請求項3】 (イ)成分において、一般式(A)中の $n$ が110～150の数である請求項1記載のコンクリート混和剤。

【請求項4】 共重合体(イ)を構成する単量体

(a), (b)の反応単位が、単量体(a)/単量体

(b) = 1/100 ～ 100/100 (モル比)である請求項1～3の何れか1項に記載のコンクリート混和剤。

【請求項5】 共重合体(イ)の重量平均分子量が3,000～500,000である請求項1～4の何れか1項に記載のコンクリート混和剤。

【請求項6】 オキシカルボン酸がグルコン酸、グルコヘプトン酸、アラボン酸、リンゴ酸またはクエン酸である請求項1～5の何れか1項に記載のコンクリート混和剤。

【請求項7】 糖が単糖類、オリゴ糖類または多糖類である請求項1～6の何れか1項に記載のコンクリート混和剤。

【請求項8】 糖アルコールがソルビトールである請求項1～7の何れか1項に記載のコンクリート用混和剤。

10 【請求項9】 (イ)と(ロ)の組成比が(イ)/(ロ) = 100/1 ～ 100/50 (固形分重量比)である請求項1～8の何れか1項に記載のコンクリート混和剤。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はコンクリート混和剤に関する。更に詳しくはコンクリート温度が30℃を超える高温領域において、流動性の経時的な低下を改善することを目的としたコンクリート混和剤に関するものである。

## 20 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】従来、水硬性組成物の流動性を向上させる目的で使用されるコンクリート混和剤にはナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物塩(以下ナフタレン系と称す)、メラミンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物塩(以下メラミン系と称す)、ポリカルボン酸塩(以下ポリカルボン酸系と称す)等が使用されている。しかし、これらの混和剤は流動性に優れるもののスランプロス(流動性の経時的な低下)が大きいという問題点を抱えている。このスランプロスを改善するために反応性高分子や架橋ポリマーを混和剤に配合する方法[セメント協会発行、セメントコンクリート、No546, Aug, 1992, p24]が一般に知られている。これらのスランブ保持剤を配合することにより、ある程度の効果は認められるが、コンクリート温度が30℃を超える夏期シーズンにおいては充分なスランブ保持性を示さず、対策が望まれている。

## 【0003】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記問題点を改善すべく、鋭意研究の結果、混和剤の基剤自体にスランブ保持機能を持たせ、オキシカルボン酸もしくはその塩、糖および糖アルコールからなる群から選ばれる1種以上の化合物を併用することにより、高温領域においてもスランブ保持性に極めて優れる混和剤を完成するに至った。

【0004】即ち、従来の混和剤は基剤自体に分散保持性がなく、スランブ保持剤を配合する必要がある。このスランブ保持剤はセメント中のアルカリによって加水分解されて分散剤となり流動性の低下を防ぐ作用を示すものであるが、高温になると初期の段階で加水分解され、

50 スランブ保持剤としての機能を示さなくなる。



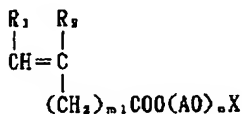
【0005】従って、本発明のように経時的な凝集を防ぐ、スランプ保持機能を持たせた混和剤が有効となる。さらにオキシカルボン酸もしくはその塩、糖および糖アルコールからなる群から選ばれる1種以上の化合物を併用することで、スランプ保持機能がさらに高まるものである。一般に糖類は遅延剤として知られており、分散作用はなくスランプ保持剤としての作用は示さないものである。しかし、本発明の基剤と併用することで、高温域において相乗的にスランプ保持性が高まることを見出したものである。

【0006】即ち、本発明は、下記の(イ)成分と(ロ)成分を必須とするコンクリート混和剤である。  
(イ)成分：下記の一般式(A)で表される単量体(a)と下記の一般式(B)及び(C)で表される化合物の中から選ばれる1種以上の単量体(b)とを重合して得られる共重合体。  
(ロ)成分：オキシカルボン酸もしくはその塩、糖および糖アルコールからなる群から選ばれる1種以上の化合物。

【0007】

【化3】

一般式(A)

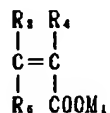


【0008】(式中、 $R_1, R_2$ ；水素またはメチル基  
 $m_1$ ：0～2の数  
AO：炭素数2～3のオキシアルキレン基  
 $n$ ：50～300の数  
X：水素または炭素数1～3のアルキル基を表す。)

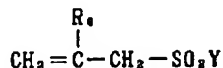
【0009】

【化4】

一般式(B)



一般式(C)



【0010】(式中、 $R_3 \sim R_6$ ；水素、メチル基または $(CH_2)_{n_2}COOM_2$

$R_6$ ；水素またはメチル基

$M_1, M_2, Y$ ：水素、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム、アルキルアンモニウム又は置換アルキルアンモニウム

$n_2$ ：0～2の数

を表す。)

【0011】

【発明の実施の形態】以下に本発明のコンクリート混和剤について詳細に説明する。本発明の(イ)成分は、オキシアルキレン基を有す水溶性ビニル共重合体であり、この構造の中で、ポリアルキレングリコールの鎖長と分散性(流動化性能)やスランプ保持性について種々検討した結果、特定領域の鎖長の共重合体と(ロ)成分と併用することで、高温時の分散性とスランプ保持性が高まるものである。

【0012】即ち、一般式(A)中のオキシアルキレン基の平均付加モル数が50～300の範囲において、分散性とスランプ保持性に優れ、100～200の範囲は更に優れ、110～150の範囲は極めて優れる。

【0013】オキシアルキレン基の平均付加モル数が50未満では、スランプ保持性の低下、300を超えると分散性とスランプ保持性が低下傾向となる。

【0014】本発明で使用する共重合体(イ)において、一般式(A)で示される単量体としては、メトキシポリエチレングリコール、メトキシポリエチレンポリプロピレングリコール、メトキシポリプロピレングリコール、エトキシポリエチレングリコール、エトキシポリエチレンポリプロピレングリコール、エトキシポリプロピレングリコール、プロポキシポリエチレングリコール、プロポキシポリプロピレングリコール等の片末端アルキル封鎖ポリアルキレングリコールとアクリル酸又はメタクリル酸とのエステル化物やアクリル酸又はメタクリル酸へのエチレンオキシド、プロピレンオキシド付加物が用いられる。ポリアルキレングリコールの平均付加モル数は110～300であり、エチレンオキシド、プロピレンオキシドの両付加物についてはランダム付加、ブロック付加、交互付加等のいずれでも用いることができる。

【0015】また、一般式(B)で示される単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸及びこれらの金属塩が挙げられる。また、不飽和ジカルボン酸系単量体としては、無水マレイン酸、マレイン酸、無水イタコン酸、イタコン酸、無水シトラコン酸、シトラコン酸、フマル酸、又はこれらのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩、アミン塩、置換アミン塩が使用される。

【0016】また、一般式(C)で示される単量体としては、アリルスルホン酸、メタリルスルホン酸、又はこれらのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩、アミン塩が使用される。

【0017】本発明における共重合体(イ)を構成する単量体(a)と(b)の反応単位は、単量体(a)/単量体(b)＝1/100～100/100(モル比)の範囲が好ましく、5/100～50/100の範囲が特に、流動性とスランプ保持性に優れる。上記のモル比が、1/100未満の場合および100/100よりも大きい場合は分散性とスランプ保持性は低下傾向となる。

【0018】本発明の共重合体(イ)の製造法は公知の方法で製造することができる。例えば、特開昭59-162163号、特公平2-11542号、特公平2-7901号、特公平2-7897号公報等の溶媒重合法が挙げられる。

【0019】溶媒重合法において用いる溶剤としては、水、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、*n*-ヘキサン、脂肪族炭化水素、酢酸エチル、アセトン、メチルエチルケトン等が挙げられる。取扱と反応設備から考慮すると水および1~4級アルコールが好ましい。

【0020】水系の重合開始剤としては、アンモニウム又はアルカリ金属の過硫酸塩あるいは過酸化水素等の水溶性の開始剤が使用される。水系以外の溶剤を用いる溶媒重合にはベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド等が重合開始剤として使用される。

【0021】また、重合開始剤と併用して、促進剤として亜硫酸水素ナトリウムやメルカプトエタノールやアミン化合物を使用することも可能であり、これら重合開始剤あるいは促進剤を適宜選択して用いることができる。

【0022】共重合体(イ)の重量平均分子量(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法/ポリスチレンスルホン酸換算)は3,000~500,000の範囲が良く、5,000~100,000がより好ましい。分子量が大きすぎると分散性が低下傾向を示し、逆に分子量が小さすぎるとスランプ保持性が低下傾向を示す。

【0023】さらに、本発明における共重合体(イ)は、本発明の効果を損なわない範囲内で他の共重合可能な単量体を反応させてもよい。例えば、アクリロニトリル、アクリル酸エステル、アクリルアミド、メタクリルアミド、スチレン、スチレンスルホン酸等が挙げられる。

【0024】本発明における(ロ)成分のオキシカルボン酸としては、グルコン酸、グルコヘプトン酸、アラボン酸、リンゴ酸またはクエン酸が挙げられる。これらの塩としては、例えば、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、アンモニウム、トリエタノールアミン等の無機塩または有機塩が挙げられる。また、糖としては、グルコース、フラクトース、ガラクトース、サッカロース、キシロース、アビトース、リボース、異性化糖などの単糖類や、二糖、三糖などのオリゴ糖、またはデキストリンなどのオリゴ糖、またはデキストランなどの多糖類などが挙げられる。また、これらを含む糖蜜類も含まれる。更に、糖アルコールとしてはソルビトールなどが挙げられる。

【0025】本発明において、(イ)と(ロ)の配合比は固形分重量比で(イ)/(ロ)=100/1~100/50の範囲が好ましく、100/3~100/40の範囲が特に好ましい。(イ)と(ロ)の配合比が100/1未満では充分なスランプ保持性を示さず、また、(イ)と(ロ)の

配合比が100/50を超えるとコンクリートの硬化遅延を来して好ましくない。

【0026】さらに本発明の(イ)と(ロ)成分のコンクリートへの添加量はセメントに対して固形分量で(イ)と(ロ)成分合計で0.1~3.0重量%程度が使用範囲であり、0.2~0.5重量%が好ましく使用される。

【0027】また、本発明の(イ)と(ロ)成分を添加する場合、予め(イ)と(ロ)を配合したものを添加しても、あるいは別々に添加してもよく、限定するものではない。

【0028】本発明のコンクリート混和剤の使用に当たっては他の分散剤との併用も可能である。

【0029】該分散剤とは一般にコンクリート用混和剤として使用されているものであればよいが、ナフタレンスルホン酸塩ホルムアルデヒド縮合物、メラミンスルホン酸塩ホルムアルデヒド縮合物、ポリカルボン酸もしくはそのエステルもしくはその塩、精製リグニンスルホン酸もしくはその塩、ポリスチレンスルホン酸塩、フェノール骨格を有するセメント分散剤(例えば、フェノールスルホン酸と共重合可能な他の単量体とのホルムアルデヒド共縮合物)、アニリンスルホン酸を主成分とするセメント分散剤(例えば、アニリンスルホン酸共縮合物など、従来高性能減水剤と称されるものが好ましく使用される。

【0030】本発明のコンクリート混和剤は、土木、建築、二次製品等のセメント類の水硬性組成物に使用するもので、特に限定するものではない。

【0031】また、本発明のコンクリート混和剤は公知の添加剤(材)と併用することができる。一例を挙げれば、AE剤、AE減水剤、流動化剤、高性能減水剤、遅延剤、早強剤、促進剤、起泡剤、発泡剤、保水剤、増粘剤、防水剤、消泡剤、水溶性高分子、消泡剤、界面活性剤各種等やセメントペーストモルタル、コンクリートを構成する各種セメント類、高炉スラグ、フライアッシュ、シリカフューム等を使用する水硬性組成物が挙げられる。

#### 【0032】

【実施例】以下、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0033】また、実施例中で示す共重合体(イ)の重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法/ポリスチレンスルホン酸ナトリウム換算による分子量から求めたものである。

【0034】〈共重合体(イ)の製造例〉本発明の重合に使用した単量体(a)の内容と記号を以下に示す。但し、E0はエチレンオキシド、P0はプロピレンオキシドを表す。

A-1 メタノールE0・メタクリル酸モノエステル(E0付加モル数=55)

A-2 メタノールE0・アクリル酸モノエステル(E0付

加モル数=90)

A-3 メタノールE0・メタクリル酸モノエステル (E0付加モル数=115)

A-4 メタノールE0・メタクリル酸モノエステル (E0付加モル数=135)

A-5 アクリル酸P0・E0ブロック付加物 (P0付加モル数=10、E0付加モル数=180)

A-6 アクリル酸E0・P0付加物 (E0付加モル数=135、P0付加モル数=25)

A-7 メタノールE0・メタクリル酸モノエステル (E0付加モル数=102)

A-8 (比較) メタノールE0・メタクリル酸モノエステル (E0付加モル数=350)

A-9 (比較) メタノールE0・メタクリル酸モノエステル (E0付加モル数=23)

以下に共重合体 (イ) の製造例を示す。

製造例 1 (実施例の記号イー 1)

攪拌機付き反応容器に水10モルを仕込み、攪拌しながら窒素置換し、窒素雰囲気中で75℃まで昇温した。A-1

0.30モル、メタクリル酸1モル (モル比=30/100)、水7.5モルを混合溶解したものと20%過硫酸アンモニウム水溶液0.01モル、及び2-メルカプトエタノール3gの3者をそれぞれ同時に反応系に2時間かけて滴下する。次に20%過硫酸アンモニウム水溶液0.03モルを30分かけて滴下し、1時間同温度 (75℃) で熟成する。熟成後95℃に昇温して、35%過酸化水素15gを1時間かけて滴下し、2時間同温度 (95℃) で熟成する。熟成終了後、48%水酸化ナトリウム0.7モルを加えて中和、分子量35,000の共重合体を得た。

【0035】製造例 2 (実施例の記号イー 2)

攪拌機付き反応容器に水15モルを仕込み、攪拌しながら窒素置換し、窒素雰囲気中で75℃まで昇温した。A-2

0.20モル、アクリル酸1モル (モル比=20/100)、水15モルを混合溶解したものと20%過硫酸アンモニウム水溶液0.01モル、及び2-メルカプトエタノール4gの3者をそれぞれ同時に反応系に2時間かけて滴下する。次に20%過硫酸アンモニウム水溶液0.03モルを30分かけて滴下し、1時間同温度 (75℃) で熟成する。熟成後95℃に昇温して、35%過酸化水素12gを1時間かけて滴下し、2時間同温度 (95℃) で熟成する。熟成終了後、48%水酸化ナトリウム0.7モルを加えて中和、分子量45,000の共重合体を得た。

【0036】製造例 3 (実施例の記号イー 3)

攪拌機付き反応容器に水15モルを仕込み、攪拌しながら窒素置換し、窒素雰囲気中で75℃まで昇温した。A-3

0.35モル、メタクリル酸1モル (モル比=35/100)、水15モルを混合溶解したものと20%過硫酸アンモニウム水溶液0.01モル、及び2-メルカプトエタノール4gの3者をそれぞれ同時に反応系に2時間かけて滴下する。次に20%過硫酸アンモニウム水溶液0.03モルを30分かけ

て滴下し、1時間同温度 (75℃) で熟成する。熟成後95℃に昇温して、35%過酸化水素12gを1時間かけて滴下し、2時間同温度 (95℃) で熟成する。熟成終了後、48%水酸化ナトリウム0.7モルを加えて中和、分子量45,000の共重合体を得た。

【0037】製造例 4 (実施例の記号イー 4)

攪拌機付き反応容器に水10モルを仕込み、攪拌しながら窒素置換し、窒素雰囲気中で75℃まで昇温した。A-4 0.1モル、アクリル酸0.9モル、メタリルスルホン酸ナトリウム0.1モル (モル比=10/90/10)、水7.5モルを混合溶解したものと20%過硫酸アンモニウム水溶液0.01モル、及び2-メルカプトエタノール4gの3者をそれぞれ同時に反応系に2時間かけて滴下する。次に20%過硫酸アンモニウム水溶液0.03モルを30分かけて滴下し、1時間同温度 (75℃) で熟成する。熟成後95℃に昇温して、35%過酸化水素12gを1時間かけて滴下し、2時間同温度 (95℃) で熟成する。熟成終了後、48%水酸化ナトリウム0.6モルを加えて中和、分子量45,000の共重合体を得た。

【0038】製造例 5 (実施例の記号イー 5)

攪拌機付き反応容器に水15モルを仕込み、攪拌しながら窒素置換し、窒素雰囲気中で75℃まで昇温した。A-5 0.05モル、メタクリル酸1モル (モル比=5/100)、水15モルを混合溶解したものと20%過硫酸アンモニウム水溶液0.01モル、及び2-メルカプトエタノール1gの3者をそれぞれ同時に反応系に2時間かけて滴下する。次に20%過硫酸アンモニウム水溶液0.03モルを30分かけて滴下し、1時間同温度 (75℃) で熟成する。熟成後95℃に昇温して、35%過酸化水素5gを1時間かけて滴下し、2時間同温度 (95℃) で熟成する。熟成終了後、48%水酸化ナトリウム0.7モルを加えて中和、分子量47,000の共重合体を得た。

【0039】製造例 6 (実施例の記号イー 6)

攪拌機付き反応容器に水10モルを仕込み、攪拌しながら窒素置換し、窒素雰囲気中で95℃まで昇温した。A-6 0.05モル、マレイン酸モノナトリウム塩1モル (モル比=5/100)、90℃温水15モルを混合溶解したものと20%過硫酸アンモニウム水溶液0.01モル、及び2-メルカプトエタノール3gの3者をそれぞれ同時に反応系に2時間かけて滴下する。次に20%過硫酸アンモニウム水溶液0.03モルを30分かけて滴下し、1時間同温度 (95℃) で熟成する。熟成後95℃で35%過酸化水素9gを1時間かけて滴下し、2時間同温度 (95℃) で熟成する。熟成終了後、48%水酸化ナトリウム0.7モルを加えて中和、分子量13,000の共重合体を得た。

【0040】製造例 7 (実施例の記号イー 7)

攪拌機付き反応容器に水8モルを仕込み、攪拌しながら窒素置換し、窒素雰囲気中で75℃まで昇温した。A-7 0.30モル、メタクリル酸1モル (モル比=30/100)、水8モルを混合溶解したものと20%過硫酸アンモニウム

水溶液0.01モル及び2-メルカプトエタノール3gの3者をそれぞれ同時に反応系に2時間かけて滴下する。次に20%過硫酸アンモニウム水溶液0.03モルを30分かけて滴下し、1時間同温度(75℃)で熟成する。熟成後95℃に昇温して35%過酸化水素15gを1時間かけて滴下し、2時間同温度(95℃)で、熟成する。熟成終了後、48%水酸化ナトリウム0.7モルを加えて中和、分子量35,000の共重合体を得た。

【0041】製造例8(実施例の記号イー8)(比較) 攪拌機付き反応容器に水10モルを仕込み、攪拌しながら窒素置換し、窒素雰囲気中で75℃まで昇温した。A-8 0.05モル、アクリル酸1モル(モル比=5/100)、水7.5モルを混合溶解したものと20%過硫酸アンモニウム水溶液0.01モル、及び2-メルカプトエタノール3gの3者をそれぞれ同時に反応系に2時間かけて滴下する。次に20%過硫酸アンモニウム水溶液0.03モルを30分かけて滴下し、1時間同温度(75℃)で熟成する。熟成後95℃に昇温して、35%過酸化水素10gを1時間かけて滴下し、2時間同温度(95℃)で熟成する。熟成終了後、48%水酸化ナトリウム0.7モルを加えて中和、分子量31,000の共重合体を得た。

【0042】製造例9(実施例の記号イー9)(比較) 攪拌機付き反応容器に水5モルを仕込み、攪拌しながら窒素置換し、窒素雰囲気中で75℃まで昇温した。A-9 0.30モル、メタクリル酸1モル(モル比=30/100)、水5モルを混合溶解したものと20%過硫酸アンモニウム水溶液0.01モル、及び2-メルカプトエタノール2gの3者をそれぞれ同時に反応系に2時間かけて滴下する。次に20%過硫酸アンモニウム水溶液0.03モルを30分かけて滴下し、1時間同温度(75℃)で熟成する。熟成後95℃に昇温して、35%過酸化水素10gを1時間かけて滴下し、2時間同温度(95℃)で熟成する。熟成終了後、48%水酸化ナトリウム0.7モルを加えて中和、分子量32,000の共重合体を得た。

【0043】共重合体の比較重合物の他に、実施例に使用した比較混和剤の内容と記号を以下に示す。

記号NS:ナフタレン系混和剤(マイテイ150;花王(株)製)。

【0044】実施例に使用した化合物(ロ)の内容と記号を表1に示す。

【0045】

【表1】

化合物(ロ)	内 容
R-1	グルコン酸ナトリウム
R-2	グルコース
R-3	サッカロース
R-4	デキストリン(バインデックス3, 松谷化学社製)
R-5	サッカロース/クエン酸=1/1(重量比)
R-6	リンゴ酸
R-7	ソルビトール

【0046】〈コンクリート混和剤としての評価〉コンクリートの配合条件を表2に示す。

【0047】

【表2】

コンクリート配合と使用材料

W/C (%)	s/a (%)	単位量(kg/m <sup>3</sup> )			
		C	W	S	G
55	47.6	336	185	799	974
使用材料					
W : 水道水					
C : 中央普通ポルトランドセメント 比重=3.16					
S : 紀の川産川砂 比重=2.56					
G : 宝塚産碎石 比重=2.60					
s/a : 砂/砂+砂利(容積率)					

【0048】コンクリートの製造は、表2に示すコンクリート材料とコンクリート混和剤を傾胴ミキサーで25rpm×3分間混練りして調整した。スランプ値を測定後、さらに4rpmで60分間回転させ、60分後のスランプ値を測定した。コンクリート温度は32℃で行った。混和剤の添加量は初期スランプ値が20±1cmになるよう添加した。スランプ値はJIS-A1101法により測定した。硬化速度はコンクリート中のモルタルを採取してASTM-C403法により、終結時間を測定した。測定結果を表3に示す。

【0049】

【表3】

区分	配合組成 (イ) / (ロ) =	添加量 <sup>*1</sup>	スランプ値 (cm)			硬化時間 時-分
		(%)	直後	60分後	差	
本 発 明 品	イ-1/ R-1 = 100/5 R-2 = 100/30	0.23	19.5	15.0	4.5	6-18
		0.25	20.5	17.5	4.0	6-45
	イ-2/ R-3 = 100/10 R-3 = 100/20	0.20	20.5	18.0	2.5	6-25
		0.21	20.5	18.5	2.0	6-46
	イ-3/ R-3 = 100/10 R-3 = 100/20	0.19	20.0	18.5	1.5	6-12
		0.20	20.5	20.0	0.5	6-25
	イ-4/ R-4 = 100/20 R-4 = 100/40	0.18	20.5	19.0	1.5	6-35
		0.20	20.0	19.0	1.0	6-56
	イ-5/ R-5 = 100/3 R-5 = 100/10	0.17	20.0	18.5	1.5	6-12
		0.21	20.5	20.0	0.5	6-22
	イ-6/ R-6 = 100/10 R-6 = 100/20	0.21	20.0	17.0	3.0	6-33
		0.23	20.0	17.0	3.0	6-58
	イ-7/ R-7 = 100/10 R-7 = 100/20	0.23	20.5	16.0	4.5	6-55
		0.25	19.5	16.5	4.0	7-11
比 較 品	イ-1/ ———	0.24	19.5	10.5	9.0	6-20
	イ-8/ R-3 = 100/30	0.33	20.0	10.5	9.5	7-42
		0.41	20.0	11.0	9.0	9-12
	イ-9/ R-3 = 100/30	0.27	20.0	11.5	8.5	6-12
		0.35	20.0	12.5	7.5	7-05
	NS/ R-3 = 100/20	0.55	20.0	7.5	12.5	6-22
		0.65	20.5	10.5	10.0	7-12
	—— R-3 ———	1.00	8.5	——	——	24時間後 未硬化

\*1 セメントに対する有効成分換算

【0050】〈評価結果〉表3に示すように、本発明のコンクリート混和剤は比較品に比べて少ない添加量で流動性が得られ、しかもスランプ値の直後と60分後の差が小さい。即ち、優れた減水効果とスランプロス防止に顕著な効果を示すものである。

【0051】

【発明の効果】本発明によるコンクリート混和剤をセ

メント組成物に添加すれば、夏期の高温時においてもスランプロスがないため、ポンプ圧送による輸送トラブルが解消される。さらに、本発明によるコンクリート混和剤はセメント組成物の流動性を向上させることから、型枠への充填作業を容易にし、また本発明によるコンクリート混和剤は減水効果も大きいことから、高強度コンクリートへの応用も期待される。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>8</sup>

識別記号

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

C 0 4 B 24/06

C 0 4 B 24/06

A

24/10

24/10

C 0 8 K 5/05

C 0 8 K 5/05

5/09

5/09

C 0 8 L 33/14

C 0 8 L 33/14

LHW

35/00

LHR

35/00

LHR

41/00

L J Z

41/00

L J Z

( 8 )

特開平9-40447

// C O 8 F 228/00

MNR

C O 8 F 228/00

MNR

299/02

MRS

299/02

MRS

C O 4 B 103:32